

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 399 891
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 90401350.5

(51) Int. Cl.⁵: **B01J 23/56, B01D 53/36**

(22) Date de dépôt: 21.05.90

(30) Priorité: 24.05.89 FR 8906897

(43) Date de publication de la demande:
28.11.90 Bulletin 90/48(84) Etats contractants désignés:
BE DE ES GB IT

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU**
PETROLE
4, Avenue de Bois-Préau
F-92506 Rueil-Malmaison Cédex(FR)

(72) Inventeur: **Durand, Daniel**
18, rue Michelet
F-92500 Rueil Malmaison(FR)
Inventeur: **Courty, Philippe**
91, rue Condorcet
F-78800 Houilles(FR)
Inventeur: **Mablon, Gil**
36, rue de Tourville
F-78100 Saint Germain en laye(FR)
Inventeur: **Doziere, Richard**
Val des 4 Pignons, 4, av. Charles de Gaulle
F-78650 Beynes(FR)

(54) **Catalyseurs multifonctionnels, renfermant du cerium et de l'uranium et au moins un métal pour la conversion des polluants émis par les moteurs à combustion interne et leurs préparations.**

(57) L'invention concerne un catalyseur multifonctionnel renfermant du cérium, de l'uranium et au moins un métal, pour la conversion des polluants émis par les moteurs à combustion interne ainsi que leurs préparations.

Ce catalyseur comprend une couche poreuse contenant

- d'environ 20 % à environ 99 % d'au moins un oxyde réfractaire
- d'environ 0,8 % à environ 70 % d'au moins un oxyde de cérium,
- d'environ 0,1 % à environ 50 % d'au moins un oxyde d'uranium,
- d'environ 0,1 % à environ 20 % d'un métal choisi dans le groupe formé par Pt, Rh, Pd, Ru, Ir, Au et leurs mélanges.

Application à l'industrie des pots catalytiques.

EP 0 399 891 A1

La présente invention concerne un catalyseur multifonctionnel et son procédé de fabrication, pour la conversion du monoxyde de carbone, des hydrocarbures et des oxydes d'azote. Elle concerne aussi son utilisation dans le traitement des gaz d'échappement de véhicules automobiles en particulier, les émissions de polluants émis par les moteurs à combustion interne (essence ou diesel), qui contribuent à contaminer l'atmosphère, principalement par des rejets en oxyde de carbone et oxydes d'azote ainsi que par les importantes quantités d'hydrocarbures imbrulés.

Pour limiter les teneurs en ces différents polluants, des catalyseurs, installés sur les lignes d'échappement, permettent d'améliorer à des degrés divers, la combustion en CO_2 et H_2O de l'oxyde de carbone et des hydrocarbures et la réduction des oxydes d'azote en azote moléculaire.

Ces catalyseurs sont généralement préparés à partir d'un support de type monolithique, en céramique ou en métal, sur lequel on dépose une fine couche d'un ou de plusieurs oxydes réfractaires, généralement de l'alumine, de surface et de porosité nettement supérieures à celles du support monolithique. Sur cet oxyde, est dispersée la phase métallique active composée essentiellement des métaux du groupe du platine (Pt, Rh, Pd, Re, Ru, Ir)

Il est bien connu de l'homme de l'art que ces catalyseurs, qui ne travaillent jamais en conditions opératoires stabilisées, sont soumis à des variations de températures très importantes (de l'ambiante à plus de 1000°C), sous conditions hydrothermiques sévères, et à de fréquents changements de composition du milieu réactionnel (atmosphère oxydante ou réductrice). Ceci conduit à une rapide désactivation du catalyseur, occasionnée principalement par le frittage simultané du support et des métaux. Nombre de brevets revendiquent une limitation de ce frittage par ajout, par exemple, d'autres oxydes tels que des oxydes de terres rares, de métaux alcalins ou alcalino-terreux, d'autres oxydes réfractaires (zircone, silice...) et même de métaux de transition (brevets FR 2466278 ; FR 2568143 ; US 4,678,770 ..) ; certains de ces oxydes peuvent présenter en plus de leur propriétés stabilisantes, une certaine activité catalytique (CeO_2 , par exemple, est actif dans la réaction de conversion à l'eau du CO)

Par ailleurs ces catalyseurs, lors des phases d'accélération ou de décélération du véhicule doivent travailler en atmosphère soit réductrice soit oxydante : le rapport massique air/carburant (généralement appelé richesse) peut varier dans une gamme, de fréquences et d'amplitudes, relativement large. Or, il est bien connu de l'homme de l'art que certains oxydes sont capables, selon le milieu environnant, de pouvoir évoluer entre au moins deux degrés d'oxydation : citons par exemple le cas du cérium dont le degré d'oxydation peut facilement passer de la valeur 3 à la valeur 4 pour donner les oxydes Ce_2O_3 et CeO_2 . Cette propriété, généralement appelée "effet tampon", permet au catalyseur de stocker de l'oxygène lorsque le mélange air/essence est riche en air et, inversement, de le restituer lorsque le mélange est déficitaire en air, favorisant ainsi la combustion de l'oxyde de carbone et des hydrocarbures.

Il est connu par ailleurs d'utiliser des lanthanides pour améliorer la stabilité thermique et la résistance au vieillissement (surtout par frittage et du support poreux et des métaux) des catalyseurs de post combustion. La cérine (CeO_2), en plus de cette propriété, est très souvent utilisée pour son effet promoteur de la réaction de conversion à l'eau du CO, ainsi que pour son rôle de stockage de l'oxygène (effet tampon) (US 4,283,308 et US 4,675,308).

A cette cérine sont souvent ajoutés d'autres oxydes soit pour accroître sa capacité et/ou sa vitesse de respiration, soit pour limiter son frittage (brevets US 4,378,307 ; F 2568143 ; EP 262.962A).

Il est également proposé, de déposer préférentiellement chacun des métaux sur des oxydes différents, par exemple, le rhodium sur une alumine non dopée cérium, alors que le platine et/ou le palladium peuvent être imprégnés en partie ou en totalité sur une alumine "dopée" cérium ; il est à noter que les aluminés peuvent aussi renfermer d'autres agents de stabilisation tels que des métaux alcalins ou alcalino-terreux (Ba, Sr) ainsi que des métaux pouvant jouer le rôle de promoteur d'activité tels que Ni, Co, Fe, Cu, ... (US 4,738,947).

Pour des carburants renfermant des composés soufrés, il est également proposé de monter, sur la ligne d'échappement du moteur, des catalyseurs dont le support poreux d'alumine renferme de l'uranium. L'uranium en combinaison avec les métaux du groupe du platine sur le support alumine contribuerait à améliorer très nettement les performances du catalyseur (brevet US 4,323,542).

Dans un domaine différent d'utilisation, le brevet US 3,993,459 décrit l'utilisation d'un catalyseur pour la conversion haute température des hydrocarbures, consistant : en oxyde de cérium, en oxyde d'uranium, en oxyde de thorium, combinés à de l'oxyde de lanthane, à de l'oxyde de cobalt, et à de l'oxyde de nickel. Ce catalyseur n'est cependant pas actif dans le traitement des gaz d'échappement des véhicules automobile et notamment à très faible température, par exemple à moins de 350°C .

Enfin, l'art antérieur est illustré par les brevets US-A-4323 542, FR-A- 2269 374, FR-A-2269 374, FR-A-2466 278, US-A-4675 308 et US-A-4221 768.

L'objet de cette invention est d'améliorer l'efficacité notamment l'efficacité à basse température laquelle

conditionne le démarrage du catalyseur (light-off) lors d'un départ à froid du véhicule, ainsi que la stabilité des catalyseurs de post combustion et plus particulièrement ceux utilisés pour les engins automobiles (essence ou diesel) qui travaillent dans des conditions de fonctionnement sévères, à savoir :

- fortes températures et teneurs en vapeur d'eau élevée, conditions qui favorisent généralement le frittage des supports et des métaux, ce qui occasionne une désactivation du catalyseur ;
- variations importantes de la richesse (R) du mélange air/carburant (en amplitude et en fréquence), ce qui nécessite une activité importante de la phase tampon pour pouvoir rapidement, stocker ($R \leq 1$ en milieu oxydant) et relibérer ($R \geq 1$ en milieu réducteur) une quantité maximum d'oxygène, nécessaire à l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures imbrulés lorsque le mélange air-carburant est riche en hydrocarbures ($R \geq 1$).

La sévérité de cette dernière condition est maximum avec les moteurs, fonctionnant généralement avec des richesses de mélange air-carburant inférieures à 1 ($R = 0.8$ à 1), et non équipés de système de régulation électronique de richesse (sonde lambda). Ceci exige donc, en plus de la la stabilité, du support et de la dispersion des métaux de la phase catalytiquement active, une amélioration de la capacité de l'activité et de la stabilité de la phase tampon. Or il a été découvert que, d'une façon surprenante, il était possible de préparer des catalyseurs présentant des propriétés d'usage améliorées, en introduisant dans lesdits catalyseurs le couple bimétallique cérium + uranium selon les modalités et dans les proportions qui sont indiquées ci-après.

Comme il est connu de l'homme de métier, les catalyseurs pour postcombustion automobile sont préparés :

- Soit par enduction d'un monolithe céramique et/ou métallique par une suspension aqueuse contenant essentiellement des oxydes métalliques, éventuellement des métaux précieux comme ci-après, séchage, activation thermique, éventuellement dépôt de métaux précieux puis éventuellement séchage et activation thermique. Le dit monolithe est alors revêtu d'une couche poreuse, comprenant les oxydes métalliques et les métaux précités.

. Soit par au moins une imprégnation de support préformé en grains par au moins une solution aqueuse de composés solubles des éléments métalliques et/ou des métaux précieux précités, au moins un séchage et au moins une activation thermique.

Le support préformé peut être sous forme de billes ou encore sous forme d'extrudés.

La demanderesse décrit ci-après la préparation de catalyseurs, sous forme monolithique, correspondant à l'invention mais il va de soi que des catalyseurs selon l'invention peuvent de même être préparés sur supports en billes ou en extrudés comme ci avant. Le cérium et l'uranium sont déposés sous forme d'oxydes et/ou de précurseurs d'oxydes sur le support céramique ou métallique, de structure monolithique, en nid d'abeille ou sous une autre forme. Les précurseurs de ces deux oxydes peuvent être introduits, soit par imprégnation d'au moins un composant (alumine, silice, silice-alumine, zéolithe, oxyde de titane...) de la charge d'enduction, soit par ajout sous forme de pigments ou de précurseurs d'oxyde dans la suspension d'enduction, soit encore par imprégnation du monolithe enduit, avant et/ou pendant, et/ou après celle des métaux précieux.

La phase active (Pt, Rh, Pd, Ru, Ir, et éventuellement Au, Ag, Ni, Co, Fe, Cu, Mn, Cr, Zn ...) peut être introduite, en totalité ou en partie, lors des étapes précédentes (soit par imprégnation d'un composant de la charge d'enduction ou soit par introduction dans la suspension) ou imprégnée, en totalité ou en partie sur le monolithe enduit puis éventuellement traité thermiquement.

L'invention concerne donc un catalyseur multifonctionnel pour la conversion du monoxyde de carbone, des hydrocarbures et des oxydes d'azote, comprenant un substrat revêtu d'une couche poreuse contenant une phase catalytiquement active comprenant, au moins, un métal M choisi dans le groupe formé par le platine, le rhodium, le palladium, le ruthénium, l'iridium, l'or, l'argent, et leurs mélanges, caractérisé en ce que la couche poreuse comprend, en pourcent masse par rapport au produit anhydre :

- d'environ 20 % à environ 99 % d'au moins un oxyde inorganique réfractaire,
- d'environ 0.8 % à environ 70 % d'au moins un oxyde de cérium et,
- d'environ 0.1 % à environ 50 % d'au moins un oxyde d'uranium et, - d'environ à 0.1 % à environ 20 % dudit métal M.

La demanderesse a constaté que l'ajout d'oxyde d'uranium et d'oxyde de cérium à de l'alumine sur un support céramique ou métallique (généralement de type monolithique à structure en nid d'abeille) améliorerait nettement l'activité et la stabilité (effet de synergie) du catalyseur de post-combustion par rapport à un catalyseur ne contenant qu'un de ces deux métaux (Ce ou U). Cette amélioration est d'autant plus importante que :

- le catalyseur travaille avec des gaz issus de la combustion d'un mélange air/carburant dont les variations de richesse autour de la valeur 1 sont importantes et de périodes élevées.

- le catalyseur fonctionne le plus souvent en milieu légèrement oxydant (moteur fonctionnant à richesse voisine de 0.8 à 1 et non équipé de sonde électronique pour la régulation de cette richesse).

De manière avantageuse, la couche poreuse comprend en pourcent masse, par rapport au produit anhydre :

- 5 - d'environ 30 % à environ 95 % d'au moins un oxyde inorganique réfractaire,
- d'environ 4.3 % à environ 50 % d'au moins un oxyde de cérium et,
- d'environ 0.5 % à environ 30 % d'au moins un oxyde d'uranium et,
- Au moins un métal précieux choisi dans le groupe formé par (Pt, Rh, Pd, Ru, Ir, Au et Ag), lequel représente avantageusement environ 0.2 % à environ 8% en poids par rapport à la couche poreuse et de
- 10 préférence, environ 0.5 % à environ 5 %.

Les valeurs ci dessous sont exprimées en % masse par rapport à la masse de couche poreuse après calcination sous air à 800 ° C pendant 4 heures.

La masse de la couche poreuse correspond en général à une quantité de 20 g à 200 g de matière par litre de substrat et avantageusement de 50 à 150 g par litre de substrat.

- 15 On a constaté qu'avec des teneurs préférées en oxyde de cérium comprises entre 10 et 40 %, d'oxyde d'uranium comprises entre 2 et 20 %, et de métal précieux de 0.5 à 4 %, on obtenait d'excellents résultats en termes de stabilité des performances, d'activités en oxydation et réduction des différents polluants, pour des masses préférées de la couche poreuse comprises entre 70 et 130 g par litre de substrat.

- 20 Selon une caractéristique secondaire du procédé, au moins un oxyde d'au moins un métal auxiliaire peut être incorporé à la couche poreuse en remplacement d'une partie de l'alumine (soit directement sous forme de pigment oxyde, soit sous forme de composés précurseurs d'oxyde) dans une proportion comprise entre 0 et 50 % et de préférence comprise entre 0 et 30 % en masse par rapport à de la couche poreuse considérée anhydre.

Par oxyde d'un métal auxiliaire, on entend :

- 25 - soit des substituants de l'alumine : silice, silice-alumine amorphes, silices aluminées de type zéolithes, oxyde de titane,
- soit des promoteurs d'activité et de stabilité de la phase métallique active : oxydes de Cr, Fe, Ni, Co, Cu, etc.
- soit la combinaison de deux ou de plusieurs de ces composés.

- 30 Il est possible que la phase active, généralement composée par les métaux du groupe du platine (Pt, Rh, Pd, Ru, Ir) ainsi que par Re, Au, Ag, soit en partie ou en totalité déposée sur un ou plusieurs oxydes composant la couche poreuse avant enduction.

- L'oxyde inorganique réfractaire est généralement choisi dans le groupe formé par au moins un des composés ci-après : l'alumine α , l'alumine β , l'alumine γ , l'alumine δ , l'alumine ϵ , l'alumine χ , l'alumine θ ,
- 35 la silice, la silice-alumine, les zéolithes, l'oxyde de titane, et leurs combinaisons, les oxydes mixtes, ou une solution solide, comprenant au moins deux des oxydes précités. On préfère utiliser les aluminés qui présentent à la fois une surface spécifique assez importante et une stabilité thermique acceptable.

L'invention concerne aussi la préparation d'un catalyseur multifonctionnel. Elle comprend les étapes suivantes :

- 40 a)- on prépare un mélange d'au moins un oxyde inorganique réfractaire et/ou d'au moins un des ses précurseurs, d'au moins un oxyde d'uranium et/ou de l'un des ses précurseurs, d'au moins un oxyde de cérium ou de l'un des ses précurseurs, d'un sel d'au moins un métal de la phase active, avantageusement déposé sur au moins un de ces oxydes,

- b)- on met le mélange en suspension, de préférence dans une solution à pH compris entre environ 2
- 45 et environ 9,

c)- on enduit le substrat par la suspension de façon à obtenir le précurseur de la couche poreuse,

d)- on sèche et on effectue un traitement thermique à une température inférieure à 1000 ° C.

Selon un autre mode de préparation, le catalyseur selon l'invention peut être obtenu de la façon suivante :

- 50 a)- on prépare un mélange d'au moins un oxyde inorganique réfractaire, et/ou d'au moins un de ses précurseurs, d'au moins un oxyde d'uranium ou de l'un de ses précurseurs, d'au moins un oxyde de cérium ou de l'un de ses précurseurs et éventuellement d'un sel d'au moins un métal de la phase active, avantageusement déposé sur au moins de ces oxydes,

- b)- on met le mélange en suspension, de préférence dans une solution à pH compris entre environ 2
- 55 et environ 9,

c)- on enduit le substrat par la suspension de façon à obtenir la couche poreuse,

d)- on sèche et on effectue un traitement thermique à une température inférieure à 1000 ° C.

e)- on effectue, au moins une fois, les 2 étapes successives suivantes :

* on imprègne sur la couche poreuse, la partie restante des sels précurseurs des dits oxydes de cérium et d'uranium et/ou soit le sel de métal de la phase active, soit la partie restante de ce sel s'il a été, en partie, introduit lors de l'étape d'enduction.

* on sèche et on effectue un traitement thermique à une température inférieure à 1000 ° C.

5 Selon un autre mode de préparation, le catalyseur selon l'invention peut être obtenu de la façon suivante :

a)- on imprègne une partie au moins d' au moins un oxyde inorganique réfractaire par au moins une partie d'au moins un des sels précurseurs des oxydes de cérium et/ou d'uranium et/ou du métal M de la phase active, avantageusement déposé sur au moins un de ces oxydes,

10 b)- on sèche et on effectue un traitement thermique à une température inférieure à 1000 ° C,

c)- on met l'oxyde inorganique imprégné par les différents précurseurs définis ci-dessus en suspension, de préférence dans une solution à pH compris entre environ 2 et environ 9, avec éventuellement au moins une partie d'au moins un oxyde de cérium, éventuellement d'au moins un oxyde d'uranium et éventuellement d'au moins une partie d'au moins un sel de métal M de la phase active,

15 d)- on enduit le substrat par la suspension de façon à obtenir la couche poreuse,

e)- on sèche et on effectue un traitement thermique à une température inférieure à 1000 ° C.

f)- on effectue, au moins une fois, les 2 étapes successives suivantes :

* on imprègne sur la couche poreuse, la partie restante des sels précurseurs des dits oxydes de cérium et d'uranium et/ou soit le sel de métal de la phase active, soit la partie restante de ce sel s'il a été, en partie, introduit lors de l'étape d'enduction.

20 * on sèche et on effectue un traitement thermique à une température inférieure à 1000 ° C.

Selon une caractéristique secondaire du mode de préparation, le mélange obtenu peut être dispersé dans une alumine de grande surface spécifique et facilement peptisable, appelée alumine liante, de structure cristallographique (boehmite ou pseudo-boehmite) différente de celle de l'alumine charge.

25 Les catalyseurs de la présente invention peuvent être préparés à partir de supports préformés, constitués de billes, pastilles ou extrudés dont le diamètre et/ou la longueur est comprise entre 1 et 10 mm. Cependant il est souvent préférable d'utiliser un support rigide de type monolithique en céramique, ou en métal, ou en autres matériaux tels que carbures, nitrures,..., dont la structure est alvéolée, par exemple en nid d'abeille ; ces supports présentent les avantages d'être moins sensibles à une détérioration par attrition mécanique et, d'opposer une perte de charge moindre à la sortie des gaz .

30 Ces monolithes peuvent être :

- soit en céramique : constitués alors de matériaux cristallisés d'au moins pour partie tels que l'alumine, la sillimanite, le silicate de magnésium, la zircone, la pétalite, le spodumène, la cordiérite, des aluminosilicates, la mullite ou la combinaison de plusieurs de ces composés,

35 - soit en carbure et/ou nitrure de silicium,

- soit en titanate d'aluminium,

- soit en métal : généralement obtenus à partir d'alliage de fer, de chrome et d'aluminium dopés éventuellement par du nickel, ou du cobalt, ou du cérium, ou de l'yttrium ; les plus connus ayant l'appellation FECRALLOY ou KANTHAL; Le métal du substrat peut être aussi un acier carboné.

40 On peut avantageusement traiter les substrats métalliques renfermant quelques pourcents d'aluminium par chauffage en atmosphère plus ou moins oxydante, des températures élevées (800 à 1200 ° C) pendant des durées variables, ce qui permet de développer à partir de l'aluminium contenu dans l'alliage une couche superficielle d'alumine. Cette couche superficielle d'alumine, de surface et de porosité supérieures à celles du métal d'origine, favorise ainsi l'accrochage du dépôt d'oxydes réfractaires de plus grande surface constituant la couche poreuse décrite ci-avant.

45 Ces supports sont ensuite, généralement recouverts par dépôt d'une fine couche d'oxydes constituant ladite couche poreuse dont la composition pondérale en matières sèches a été donnée ci-avant. Ce dépôt peut être réalisé soit par trempage du support dans une suspension, soit par mise sous vide partiel, soit, en particulier pour les monolithes métalliques par pulvérisation (à basse ou haute température et à pression atmosphérique ou sous vide), d'une suspension de ces oxydes (ou précurseurs), sur la tôle métallique avant mise en forme en monolithe, ou encore après mise en forme. L'épaisseur de cette couche pourra être comprise entre quelques microns et plusieurs dizaines de microns. La surface spécifique initiale de la couche poreuse déposée est généralement comprise entre environ 20m²/g et environ 300m²/g, et de préférence entre environ 50m²/g et environ 200m²/g, afin de favoriser la dispersion initiale des métaux.

55 Les suspensions d'enduction, généralement riche en alumine, peuvent être préparées à partir :

- soit, selon le brevet EP 73703, du mélange de deux aluminas de structure différentes : l'une étant une pseudo-boehmite peptisable généralement appelée liant, l'autre pouvant être une alumine gamma, delta, tétha ou alpha appelée alumine charge,

- soit d'un seul type d'alumine : boemithe (alumine dénommée PURAL de la société CONDEA), ou alumine gamma (ex:VERSAL GH de la société KAISER).

- soit de l'une ou de l'autre de ces préparations à laquelle on ajoute soit un sol d'alumine, soit un sel d'aluminium.

5 Selon l'invention, l'ajout simultané ou séparé des oxydes de cérium et d'uranium, ou de leur précurseurs, peut être réalisé à diverses étapes de la préparation des catalyseurs. Ils peuvent être introduits à l'état de pigment solide (oxydes, hydroxydes, carbonates, hydroxy- carbonates ou encore sels insolubles) et/ou précurseurs solubles dans la suspension d'enduction, et/ou pré-imprégnés sur l'un des constituants la charge d'enduction, et/ou déposés sur la couche poreuse avant l'imprégnation des métaux, et/ou co-imprégnés avec les métaux.

10 A cette suspension d'alumine(s) et éventuellement d'oxydes (ou de précurseurs d'oxydes) de cérium et d'uranium peuvent être ajoutés les oxydes auxiliaires définis, comme ci-avant.

Pour augmenter la porosité de la couche poreuse, on peut ajouter à la suspension d'enduction, des produits porogènes (sciure de bois, gommés végétales, amidon, alkyl-celluloses, carbonates, xanthanes) 15 qui, lors du traitement thermique, se décomposeront en créant, généralement, de la macro-porosité.

Après l'étape d'enduction, le monolithe est généralement séché puis traité thermiquement pour décomposer les sels de métaux en leurs oxydes. Selon les conditions opératoires de ce traitement (température, durée, nature de l'atmosphère, ...) il sera possible de faire évoluer les caractéristiques de la couche poreuse (structure cristallographique, surface spécifique, porosité, ...) vers un état favorable, à une 20 bonne dispersion des métaux, mais aussi une bonne résistance au frittage.

L'activité catalytique est essentiellement apportée par les métaux précieux dont les principaux sont Pt, Pd, Rh, mais aussi Ru, Ir, Re, Au, Ag, (et éventuellement d'autres métaux moins nobles comme Ni, Co, Cu, Fe, ...), ils peuvent être introduits soit, avec l'alumine de charge (US 4.675.308), soit par imprégnation sur le monolithe enduit.

25 Comme il est connu de l'homme de métier, différentes méthodes d'imprégnation peuvent être utilisées :
- imprégnation à sec, en utilisant un volume de solution, du ou des précurseurs métalliques désirés, égal ou inférieur au volume poreux du support enduit puis activé thermiquement.

- imprégnation par échange en utilisant un volume de solution, des sels métalliques, très supérieur au volume de la porosité du dit support enduit. Cette imprégnation peut être faite en statique ou en 30 dynamique, à pression atmosphérique ou sous vide, avec ions compétiteurs ou non.

Après cette étape d'imprégnation, le monolithe, éventuellement égoutté, est séché puis traité thermiquement en milieu oxydant (air plus ou moins dilué dans de l'azote), ou neutre (sous azote), ou réducteur (hydrogène et/ou oxyde de carbone dilué par un gaz neutre, ou encore dans un gaz de combustion). Les températures de traitement peuvent être comprises entre 450 et 950 °C mais, d'une manière préférée, 35 elles sont de l'ordre de 450 à 700 °C.

Dans les exemples qui vont suivre, différents modes de préparation des catalyseurs sont donnés à titre illustratif :

- mélange (selon procédé décrit dans le brevet EP 73703) d'une alumine charge (alumine γ) et d'une alumine liante (boehmite) ; l'alumine charge étant dans certains exemples, préalablement pré-imprégnée 40 par des sels précurseurs d'oxydes (cérium et/ou uranium et/ou fer) et/ou de métaux précieux. Le rapport massique alumine charge sur alumine liante est égal à 5.33.

- préparation de la suspension en versant le mélange des poudres dans une solution diluée d'acide nitrique afin de peptiser en partie ou en totalité l'alumine liante. Le pH de la suspension est ajusté à 5,

- trempage du monolithe dans la suspension puis égouttage et soufflage.

45 - séchage et traitement thermique du monolithe enduit, sous air, entre 25 et 700 °C.

- addition éventuelle des oxydes d'uranium et/ou de cérium qui est réalisée par imprégnation à sec, d'une solution nitrique de nitrate cerueux et/ou de nitrate d'uranyle, sur le monolithe enduit et calciné ; Après cette imprégnation, le produit est de nouveau séché et calciné selon la procédure définie ci dessus.

- imprégnation des précurseurs de métaux précieux (de préférence H_2PtCl_6 et $RhCl_3$) sur le monolithe 50 enduit, selon la méthode dite à sec: Un volume de solution égal au volume poreux du monolithe enduit est préparé par dissolution dans de l'eau, des quantités désirées des sels métalliques. Le monolithe enduit, est imprégné par cette solution métallique, séché à 200 °C, et enfin calciné à 600 °C sous air durant trois heures.

Les catalyseurs de l'invention, dont le mode de préparation est décrit dans les exemples ci dessous, se 55 composent généralement :

- d'un monolithe céramique ou métallique,

- d'une couche poreuse (alumine et oxydes de cérium et d'uranium) d'environ 110g pour un volume de substrat (monolithe) de 1 litre,

- d'une phase métallique active composée de platine et/ou de rhodium et/ou de palladium dans un rapport massique Pt/Rh égal à 8 et dont la masse est précisément égale à 1.765g par litre de substrat.

Les exemples n° 2 et 3 ainsi que 10, 11, 12 constituent les contre-exemples permettant d'apprécier la portée de l'invention.

5 Les catalyseurs selon l'invention apportent des performances améliorées dans les domaines d'utilisation ci-après :

- catalyse multifonctionnelle avec régulation de richesse bouclée, ladite richesse R étant régulée à $R = 1 \pm 0,01$.
- catalyse multifonctionnelle sans régulation de richesse, ladite richesse R oscillant entre environ 0,75 et environ 1,20 autour d'une valeur moyenne comprise entre 0,85 et 0,95.
- 10 - catalyse d'oxydation, sans régulation de richesse, ladite richesse R oscillant entre environ 0,5 et environ 1,2 autour de la valeur moyenne 0,6 à 0,9 (les valeurs inférieures à 0,80 étant généralement rencontrées dans les moteurs diesel ($R = 0,5-0,6$) et dans les moteurs à mélanges pauvres ($R = 0,65 - 0,75$)).

15

EXEMPLE 1 (invention)

On disperse 150g d'alumine liante (boehmite) sous forme de poudre dans 2000 cm³ d'eau distillée et 800g d'alumine charge (alumine γ) de surface spécifique 110 m²/g ; ces deux types d'alumine sont
20 préparés selon le procédé décrit dans le brevet EP 73703.

Un monolithe en céramique de 0.904 litre, vendu par la société CORNING et présentant une structure en nid d'abeille avec 62 cellules au cm², est plongé dans cette suspension dont le pH a été ajusté à 5 par ajout d'acide nitrique. Le monolithe, égoutté et soufflé, (pour que les canaux soient vidés de l'excès de suspension), est séché puis calciné à 700 °C ; le poids de la couche poreuse déposée est de 80 g.

25 Ce substrat est ensuite imprégné par 180 cm³ d'une solution aqueuse de nitrate cérique et de nitrate d'uranyle renfermant l'équivalent de 15g d'oxyde cérique (CeO₂) et 5g d'oxyde d'uranium (U₃O₈) puis séché et recalciné à 650 °C.

Ce support est de nouveau imprégné par 170 cm³ d'une solution aqueuse préparée, en ajoutant dans de l'eau, une solution d'acide hexachloroplatinique (H₂PtCl₆) à 25% en poids de platine, et du trichlorure de rhodium (RhCl₃) hydraté; les quantités de métaux déposés sont respectivement, pour Rh et Pt, de 0.1773g
30 et 1.4183g . Après 30 minutes de contact, le monolithe est séché puis calciné à 600 °C pendant 3 heures.

Les pourcentages massiques des différents éléments de la couche poreuse, métaux précieux compris, sont les suivants:

- Al₂O₃ : 78.743 %
- 35 - CeO₂ : 14.765 %
- U₃O₈ : 4.922 %
- Pt : 1.396 %
- Rh : 0.174 %

40

EXEMPLE 2 (comparatif)

On reproduit exactement le catalyseur décrit dans l'exemple 1, sauf qu'il ne contient que de l'oxyde de cérium : la quantité déposée sur la la couche poreuse est de 20 g.

45 Les pourcentages massiques des différents éléments de la couche poreuse, métaux précieux compris, sont les suivants :

- Al₂O₃ : 78.744 %
- CeO₂ : 19.686 %
- U₃O₈ : 0.000 %
- 50 - Pt : 1.396 %
- Rh : 0.174 %

EXEMPLE 3 (comparatif)

55

Les diverses opérations d'enduction et d'imprégnation sont réalisées de la même manière et avec les mêmes quantités de produits que dans l'exemple 2 à l'exception que la couche poreuse (80 g) est imprégnée par du nitrate d'uranyle au lieu de nitrate de cérium: (équivalent de 20 g d'oxyde d'uranium

U3O8).

Les pourcentages massiques des différents éléments de la couche poreuse, métaux précieux compris, sont les suivants :

- Al₂O₃ : 78.744 %
- CeO₂ : 0.000 %
- U₃O₈ : 19.686 %
- Pt : 1.396 %
- Rh : 0.174 %

EXEMPLE 4 (invention)

On imprègne 1000g de billes d'alumine (gamma) de surface 120 m²/g par 1150 cm³ d'une solution de nitrate de cérium renfermant l'équivalent de 230.8 g d'oxyde de cérium (CeO₂). Cette alumine dopée est séchée, calcinée à 650 °C pendant 3 heures, et broyée à une granulométrie moyenne de quelques microns.

On disperse 150 g de liant d'alumine sous forme de poudre dans 2000 cm³ d'eau distillée et 800 g de cette alumine charge, dopée cérium.

On plonge un monolithe en céramique de 0.904 litre dans cette suspension dont le pH a été ajusté à 5 par ajout d'acide nitrique. Le monolithe, égoutté et soufflé, est séché puis calciné à 650 °C, la masse de la couche poreuse déposée est de 95 g.

Le monolithe est ensuite imprégné par 170 cm³ d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle renfermant l'équivalent de 5 g d'oxyde d'uranium, puis séché et recalciné à 650 °C.

Ce support est imprégné comme ci-dessus par les 160 cm³ de la solution aqueuse contenant les précurseurs métalliques ; les quantités de métaux déposés sont toujours, pour Rh et Pt, de 0.1773 g et 1.4183 g. Après 30 minutes de contact, le monolithe est séché puis calciné à 600 °C pendant 3 heures.

Les pourcentages massiques des différents éléments de la couche poreuse, métaux précieux compris, sont les suivants :

- Al₂O₃ : 78.750 %
- CeO₂ : 14.760 %
- U₃O₈ : 4.920 %
- Pt : 1.396 %
- Rh : 0.174 %

EXEMPLE 5 (invention)

On prépare le catalyseur comme dans l'exemple 4 à l'exception cependant que :

- l'on imprègne les 1000 g de billes d'alumine (gamma) de surface 120 m²/g par 1150 cm³ d'une solution de nitrate d'uranyle renfermant l'équivalent de 76 g d'oxyde d'uranium (U₃O₈) .
- et que le monolithe, recouvert par 85 g de la couche poreuse, est ensuite imprégné par 170 cm³ d'une solution aqueuse de nitrate cérique renfermant l'équivalent de 15 g d'oxyde cérique (CeO₂) . Le substrat séché, calciné est de nouveau imprégné par la solution de métaux précieux selon les mêmes conditions opératoires que ci dessus.

Les pourcentages massiques des différents éléments de la couche poreuse, métaux précieux compris, sont les suivants :

- Al₂O₃ : 78.700 %
- CeO₂ : 14.760 %
- U₃O₈ : 4.970 %
- Pt : 1.396 %
- Rh : 0.174 %

EXEMPLE 6 (invention)

Dans cet exemple le cérium et l'uranium sont préalablement imprégnés sur l'alumine de charge :

On imprègne 1000 g de bille d'alumine (gamma) par 1150 cm³ d'une solution de nitrate d'uranyle et de nitrate de cérium renfermant l'équivalent de 78.4 g d'oxyde d'uranium (U₃O₈) et 235.2 g d'oxyde de

cérium. Cette alumine dopée est séchée, calcinée à 650 °C pendant 3 heures, et broyée à une granulométrie moyenne de quelques microns.

On disperse 150 g de liant d'alumine sous forme de poudre dans 2000 cm³ d'eau distillée et 800 g de cette alumine charge dopée uranium-cérium.

5 Après enduction, selon les conditions opératoires définies ci dessus, d'un monolithe en céramique de 0.904 litre puis séchage et calcination à 650 °C (la masse de la couche d'enduction est de 99.5 g), on imprègne ce support par 160 cm³ d'une solution aqueuse renfermant les précurseurs chlorés du Rhodium et du Platine. Ce catalyseur, séché puis calciné à 600 °C renferme : 0.1773 g de Rh, 1.4183g de Pt, 5g de U₃O₈ et 15 g de CeO₂.

10 Les pourcentages massiques des différents éléments de la couche poreuse, métaux précieux compris, sont les suivants :

- Al₂O₃ : 78.632 %
- CeO₂ : 14.840 %
- U₃O₈ : 4.950 %
- 15 - Pt : 1.403 %
- Rh : 0.175 %

EXEMPLE 7 (invention)

20 On plonge un monolithe de 0.904 l dans une suspension acidifiée contenant 150 g de liant d'alumine et 800 g d'alumine charge.

Après égouttage, séchage et calcination à 700 °C, ce support enduit (80 g d'alumine) est imprégné par 170 cm³ d'une solution aqueuse préparée en ajoutant dans de l'eau, une solution d'acide hexachloroplatinique à 25 % en poids de platine, du tri chlorure de rhodium, des nitrates de cérium et d'uranyle ; les quantités de métaux déposés sont respectivement, pour Rh et Pt, de 0.1773 g et 1.4183 g et, pour Ce et U, l'équivalent de 15 g en CeO₂ et de 5 g en U₃O₈.

Après 30 minutes de contact le monolithe est séché puis calciné à 600 °C pendant 3 heures.

Les pourcentages massiques des différents éléments de la couche poreuse, métaux précieux compris, sont les suivants :

- Al₂O₃ : 78.750 %
- CeO₂ : 14.760 %
- U₃O₈ : 4.920 %
- Pt : 1.396 %
- 35 - Rh : 0.174 %

EXEMPLE 8 (invention)

40 Pour cet essai nous avons utilisé un monolithe métallique de la société allemande BEHR. Les caractéristiques de ce support sont les suivantes :

- diamètre = 124 mm
- hauteur = 74.5 mm soit un volume de 0.899 litre
- épaisseur de la paroi = 40 microns
- 45 - nombre de cellules = 62/cm²

Après avoir subi un traitement oxydant pour favoriser en surface la formation d'une fine pellicule d'alumine qui permettra un meilleur accrochage de la couche poreuse le monolithe est plongé dans une suspension de composition identique à celle définie dans l'exemple 6, à l'exception près que le volume d'eau engagé est doublé ; la modification de ce paramètre nous oblige à répéter plusieurs fois cette opération d'enduction.

50 Le support métallique enduit (99 g de couche poreuse), séché et calciné à 650 °C, est imprégné par 145 cm³ d'une solution de chlorure de rhodium et d'acide hexachloroplatinique. Calciné à 600 °C, le catalyseur renferme 1.4183 g de Pt et 0.1773 g de Rh.

Les pourcentages massiques des différents éléments de la couche poreuse, métaux précieux compris, sont les suivants :

- Al₂O₃ : 78.674 %
- CeO₂ : 14.800 %
- U₃O₈ : 4.940 %

- Pt : 1.410 %
- Rh : 0.176 %

5 EXEMPLE 9 (invention)

La méthode de préparation est identique à celle décrite dans l'exemple 6 à l'exception près que l'on ajoute à la solution des nitrates de cérium et d'uranyle, du nitrate de fer (équivalent de 78.4 g en Fe_2O_3). Le rapport massique entre les oxydes de cérium et de fer est égal à 3.

10 Les pourcentages massiques des différents éléments de la couche poreuse, métaux précieux compris, sont les suivants :

- Al_2O_3 : 73.826 %
- CeO_2 : 14.764 %
- U_3O_8 : 4.920 %
- 15 - Fe_2O_3 : 4.920 %
- Pt : 1.396 %
- Rh : 0.174 %

20 EXEMPLE 10 (comparatif)

La méthode de préparation est identique à celle décrite dans l'exemple 9 à l'exception que la solution d'imprégnation de l'alumine de charge ne contient que les nitrates de cérium et de fer (pas de nitrate d'uranyle). Le rapport massique entre les oxydes de cérium et de fer reste toujours égal à 3.

25 Les pourcentages massiques des différents éléments de la couche poreuse, métaux précieux compris, sont les suivants :

- Al_2O_3 : 78.744 %
- CeO_2 : 14.764 %
- U_3O_8 : 0.000 %
- 30 - Fe_2O_3 : 4.922 %
- Pt : 1.396 %
- Rh : 0.174 %

35 EXEMPLE 11 (comparatif)

Un monolithe en céramique, de 0.904 litre, est enduit, selon la méthode décrite dans l'exemple 1, par une suspension d'alumines. Après séchage, calcination, la couche poreuse (90 g) est imprégnée par une solution renfermant les nitrates de cobalt, nickel, lanthane, cerium, thorium et uranyle: les équivalents oxyde de chacun des sels mis en solution sont respectivement de : 2.5 g, 0.3 g, 6.5 g, 1.5 g, 1.2 g et 0.2 g. Il est à noter que ce catalyseur ne renferme aucun métaux précieux.

Après séchage et calcination 2 heures à 800°C , la composition pondérale de la couche poreuse imprégnée est la suivante :

- Al_2O_3 : 88.063 %
- 45 - La_2O_3 : 6.360 %
- CoO : 2.446 %
- NiO : 0.293 %
- U_3O_8 : 0.196 %
- CeO_2 : 1.468 %
- 50 - ThO_2 : 1.174 %
- Pt : 0.000 %
- Rh : 0.000 %

55 EXEMPLE 12 (comparatif)

Un monolithe est enduit dans les mêmes conditions que dans l'exemple 11 puis imprégné avec la même solution des différents nitrates. Après calcination à 800°C , le monolithe est de nouveau imprégné

comme dans l'exemple 1 par une solution des précurseurs chlorés des métaux précieux.

La composition de la couche poreuse après calcination à 600 ° C pendant 3 heures est la suivante :

- Al₂O₃ : 86.709 %
- La₂O₃ : 6.262 %
- 5 - CoO : 2.408 %
- NiO : 0.289 %
- U₃O₈ : 0.193 %
- CeO₂ : 1.445 %
- ThO₂ : 1.156 %
- 10 et
- Pt : 1.366 %
- Rh : 0.171 %

15 EXEMPLE 13 (invention)

On prépare un catalyseur selon le mode opératoire de l'exemple 1, sauf que les quantités en oxyde de cérium et en oxyde d'uranium sont différentes et qu' il ne contient qu'un seul métal actif : le platine.

- Les pourcentages massiques des différents éléments de la couche poreuse, métaux précieux compris,
- 20 sont les suivants :
- Al₂O₃ : 86.624 %
 - CeO₂ : 9.456 %
 - U₃O₈ : 2.350 %
 - Pt : 1.570 %
 - 25 - Rh : 0.000 %

EXEMPLE 14 (invention)

- 30 On prépare un catalyseur selon le mode opératoire de l'exemple 1, sauf que les quantités en oxyde de cérium et en oxyde d'uranium sont différentes et que les métaux actifs sont : le palladium et le rhodium.

- Les pourcentages massiques des différents éléments de la couche poreuse, métaux précieux compris, sont les suivants :
- Al₂O₃ : 60.428 %
 - 35 - CeO₂ : 28.250 %
 - U₃O₈ : 10.380 %
 - Pd : 0.754 %
 - Rh : 0.188 %

40

EXEMPLE 15 (invention)

- On prépare un catalyseur selon le mode opératoire de l'exemple 1, sauf que les quantités en oxyde de cérium et en oxyde d'uranium sont différentes et que les métaux actifs sont: le platine, le palladium, le rhodium.
- 45

- Les pourcentages massiques des différents éléments de la couche poreuse, métaux précieux compris, sont les suivants :
- Al₂O₃ : 77.730 %
 - CeO₂ : 8.350 %
 - 50 - U₃O₈ : 12.350 %
 - Pt : 0.931 %
 - Rh : 0.174 %
 - Pd : 0.465 %

55

EXEMPLE 16 (test Banc Moteur)

Tous ces catalyseurs, ainsi préparés, sont montés sur des systèmes (bancs moteurs) qui permettent de

tester leurs activités à l'état, neuf et vieilli ; le vieillissement étant réalisé d'une façon accélérée.

La procédure de vieillissement des catalyseurs est la suivante :

- 1 minute à 50 Km/h,
- montée à 150 Km/h et palier pendant 1 minute,
- 5 - descente à 50 Km/h et injection d'air pendant 20 secondes,
- redémarrage du cycle.

La durée de cette étape de vieillissement est de 200 heures et les températures atteintes sont de l'ordre de 880 °C. Les catalyseurs sont montés sur la ligne d'échappement d'un moteur de 1,8 litre de cylindrée (Renault 21), équipé d'un carburateur (donc pas de régulation électronique de richesse) et réglé de telle manière que la richesse moyenne du mélange air - carburant soit de 0.90.

10 Les performances de chacun des catalyseurs sont évaluées avant et après vieillissement sur un autre banc moteur (moteur de même cylindrée) équipé cette fois d'un système de régulation de richesse pouvant fonctionner en régime pulsé avec variations du rapport air/carburant en amplitude et en fréquence. Un système (radiateur) permet de réguler la température des gaz d'échappement avant passage sur le

15 catalyseur.

a)- les conditions du premier test de mesure d'activité sont les suivantes :

On détermine les efficacités de chaque catalyseur, pour une température et une vitesse spatiale (VVH) données, en faisant varier la richesse du mélange air-carburant entre deux valeurs.

- température : 450 °C (entrée catalyseur),
- 20 - vitesse spatiale : 50000 h⁻¹,
- richesse : 0.95 à 1.05,

L'efficacité du catalyseur, vis à vis d'un réactif sera calculée à partir de l'équation.

$$E(CO) \% = 100 \times \frac{R=1.05}{R=0.95} \quad (\% \text{ Conversion CO})$$

Les efficacités déterminées, vis à vis des principaux réactifs, avec les différents catalyseurs, l'état neuf ou vieilli, sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

35

40

45

50

55

MONOLITHE (de type race track: RT3") - couche poreuse (110 g/litre environ)

Métaux Précieux : en général

5 Pt/Rh = 8 (Pt + Rh = 1.765 g/litre de substrat)
 (rap. massique) soit environ 1.6 % pds par rapport à la couche poreuse
 Sauf pour exemples: 11 (sans M), 13 (Pt seul)
 10 14 (Pd + Rh = 1.042 g/l)
 15 (Pt+Rh+Pd)

Catalyseurs (N° exemple)	% EFFICACITE (0.95 ≤ RICHESSE ≤ 1.05)							
	% poids		NEUFS			VIEILLIS		
	U308	CeO2	CO	NOx	HC	CO	NOx	HC
1 (Ce + U)/M*	4.92	14.76	83	62	84	78	57	81
2 (Ce/M)	0	19.69	84	63	82	73	54	75
3 (U/M)	19.69	0	75	58	78	64	50	70
4 (Ce/S-U/M)**	4.92	14.76	83	63	82	77	57	79
5 (U/S-Ce/M)	4.97	14.76	82	58	83	77	54	80
6 (U + Ce/S)	4.95	14.84	86	68	87	80	63	83
7 (U + Ce + Mtx/S)	4.92	14.76	81	59	80	76	56	77
8 (M.métal.)	4.84	14.80	84	66	86	79	61	83
9 (Fe,Ce,U) (Fe2O3 = 4.92 %)	4.92	14.76	87	67	87	81	64	84
10 (Fe,Ce) (Fe2O3 = 4.92 %)	0	14.76	86	66	87	76	56	76
11 (+Th+...) (autres = 9.74 %) (sans Pt, Rh)	0.20	1.47	21	9	17	14	4	11
12 (+Th+...) (autres = 10.27 %) +Pt,Rh)	0.19	1.45	63	57	71	47	40	56
13 (Pt)	2.35	9.46	80	55	87	74	50	82
14 (Pd-Rh)	10.38	28.25	82	61	75	79	58	71
15 (Pt-Pd-Rh)	12.35	8.35	81	63	81	77	58	77

* M = Monolithe enduit.

** S = Alumine charge.

On constate que pour les catalyseurs neufs, les efficacités mesurées en fonction des variations de richesse, sont, en général sensiblement équivalentes pour les catalyseurs contenant des métaux précieux.

Par contre, un vieillissement accéléré des catalyseurs, d'une durée de 200 heures a pour effet, de faire chuter plus fortement les efficacités des catalyseurs ne contenant pas, simultanément, les oxydes de cérium et d'uranium : par exemple, pour l'oxyde de carbone les pertes d'efficacité sont de 4 à 6 points au lieu d'une dizaine pour les catalyseurs renfermant l'un de ces deux oxydes.

Par ailleurs, les catalyseurs dont les teneurs en oxyde de cerium et d'uranium sont relativement faibles et qui renferment de l'oxyde de thorium, sont peu actifs, en particulier s'ils ne contiennent pas de métaux précieux. De plus la stabilité de leurs performances lors de l'étape de vieillissement semble inférieure à celle des catalyseurs de l'invention.

- 5 b)- Les conditions opératoires du second test de mesure d'activité en régime pulsé sont les suivantes :
On détermine les efficacités de chaque catalyseur, pour une température et une vitesse spatiale (VVH) données, en faisant varier, avec des fréquences variables, la richesse(R) du mélange air-carburant les valeurs de R étant symétriques par rapport à la richesse 1.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- 10 - température : 450 °C (entrée catalyseur),
- vitesse spatiale : 50000 h⁻¹,
- richesse : 1 +/- 0.1,
- amplitude de richesse : +/- 0.1,
- fréquence des variations de richesse : de 0.25 à 10Hz.

- 15 L'efficacité du catalyseur, vis à vis d'un réactif sera calculée à partir de l'équation :

$$20 \quad E(CO) \% = 100 \times \int_{P=0.10}^{P=4.0} (\% \text{ Conversion CO})$$

25 $(P=\text{période(s)} = 1/\text{fréquence})$

- 30 Les valeurs de ces efficacités, déterminées vis à vis des principaux réactifs, avec les différents catalyseurs, dont les formulations sont définies ci dessus, à l'état neuf ou vieilli, sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

35

40

45

50

55

 MONOLITHE (de type race track:RT3")-couche poreuse(110g/litre environ)

Métaux Précieux:en général

Pt/Rh=8 (Pt+Rh = 1.765g/litre de substrat)

(rap.massique) soit environ 1.6 % pds par rapport à la couche poreuse

Sauf pour exemples: 11(sans M), 13 (Pt seul)

14 (Pd + Rh = 1.042g/l)

15 (Pt+Rh+Pd)

Catalyseurs (N° exemple)	% EFFICACITE (0.1 ≤ PERIODE ≤ 4.0)							
	% poids		NEUFS			VIEILLIS		
	U3O8	CeO2	CO	NOx	HC	CO	NOx	HC
1 (Ce+U)/M	4.92	14.76	74	67	86	61	55	78
2 (Ce/M)	0	19.69	71	64	81	53	48	69
3 (U/M)	19.69	0	65	59	79	46	44	67
4 (Ce/S-U/M)	4.92	14.76	72	66	85	59	54	75
5 (U/S-Ce/M)	4.97	14.76	71	62	85	58	54	74
6 (U+Ce/S)	4.95	14.84	77	70	88	66	61	79
7 (U+Ce+Mtx/S)	4.92	14.76	72	63	84	59	52	73
8 (M.métal.)	4.94	14.80	73	67	85	61	56	76
9 (avec FE)(Fe2O3 = 4.92 %)	4.92	14.76	78	71	87	67	62	77
10 (Fe-Ce) (Fe2O3 = 4.92 %)	0	14.76	74	72	86	54	51	71
11 (+Th+..) (autres = 10.27 %) (sans Mtx précieux)	0.20	1.468	15	3	8	7	2	5
12 (+Th+.. +Pt,Rh) (autres = 10.15 %)	1.445	0.19	43	38	61	32	21	44
13 (Pt)	2.35	9.46	70	64	88	59	53	81
14 (Pd-Rh)	10.38	28.25	71	68	79	64	52	73
15 (Pt-Pd-Rh)	12.35	8.35	76	67	83	63	56	75

On constate que, pour les catalyseurs neufs, les efficacités, calculées en fonction de l'inverse des fréquences des pulsations de richesse, sont sensiblement équivalentes pour les catalyseurs contenant du cérium et éventuellement de l'uranium mais, nettement plus faible pour le catalyseur ne contenant que l'uranium. Après vieillissement, et en particulier pour les réactifs CO et hydrocarbures, les catalyseurs contenant les deux oxydes (CeO2 et U3O8) conservent une efficacité supérieure à celle des catalyseurs ne contenant que l'un de ces deux oxydes ; (pour CO la baisse d'efficacité est de 13 points avec les deux oxydes réunis et, de 19 points lorsqu'ils sont séparés).

Ces résultats mettent en évidence l'effet de synergie qu'apporte la combinaison de ces deux oxydes sur la résistance du catalyseur au vieillissement, par rapport aux catalyseurs contenant un pourcentage

massique équivalent de l'un ou l'autre de ces oxydes. Le mode de préparation conduisant au catalyseur le plus performant semble également être celui où la charge d'alumine utilisée pour la préparation de la suspension d'enduction est pré-imprégnée par les précurseurs des deux oxydes.

Comme dans le test ci dessus, les catalyseurs contenant des quantités faibles en cerium et uranium, mais renfermant du thorium, présentent une activité en conversion de CO, NOx, HC d'autant plus faible qu'ils ne renferment pas de métaux précieux.

Par ailleurs, on constate que les catalyseurs de même formulation, mais préparés sur un support, soit céramique, soit métallique, conduisent sensiblement aux mêmes performances .

10

EXEMPLE 17

Dans cet essai les catalyseurs préparés dans les exemples 1, 2 et 3 sont testés et vieillis selon les conditions définies dans l'exemple 12 à l'exception que ce vieillissement est réalisé avec un moteur équipé d'une sonde lambda permettant de réguler la richesse du mélange air/carburant à la valeur de 1.

Les efficacités mesurées sur ces catalyseurs neufs et vieillis, en fonction soit de la richesse, soit de la période des variations de richesse, sont résumées dans le tableau ci-dessous.

20

25

30

35

Catalyseurs (N° exemple)	% EFFICACITE (0.95 ≤ RICHESSE ≤ 1.05)							
	% poids		NEUFS			VIEILLIS		
	U3O8	CeO2	CO	NOx	HC	CO	NOx	HC
1 (Ce + U)	4.92	14.76	83	62	84	80	59	82
2 (Ce/ M)	0	19.69	84	63	82	76	56	79
3 (U/ M)	19.69	0	75	58	78	68	51	72
Catalyseurs (N° exemple)	% EFFICACITE (0.10 ≤ PERIODE ≤ 4.0)							
	% poids		NEUFS			VIEILLIS		
	U3O8	CeO2	CO	NOx	HC	CO	NOx	HC
1 (Ce + U)/ M	4.92	14.76	74	67	86	65	58	79
2 (Ce/ M)	0	19.69	71	64	81	57	53	73
3 (U/ M)	19.69	0	65	59	79	48	46	70

40

Comparés aux résultats ci dessus on constate qu'un fonctionnement à richesse = 1 sans fluctuation importante de cette richesse limite la perte d'efficacité pour les 3 catalyseurs, en particulier pour les catalyseurs contenant du cérium. Cependant, le catalyseur, renfermant les deux oxydes, reste le plus efficace pour la conversion des différents polluants.

45

L'ensemble de ces résultats permettent donc de mettre en évidence l'effet de synergie, dû à l'addition simultanée des oxydes de cérium et d'uranium, sur l'amélioration de l'efficacité du catalyseur lorsque ce dernier fonctionne plus particulièrement avec des variations de richesses, en amplitude et en fréquence, assez importantes.

50

Revendications

55

1- Catalyseur multifonctionnel, pour la conversion du monoxyde de carbone, des hydrocarbures et des oxydes d'azote, comprenant un substrat revêtu d'une couche poreuse qui renferme au moins une phase catalytiquement active composée d'au moins un métal M choisi dans le groupe formé par le platine, le rhodium, le palladium, le ruthenium, l'iridium, l'or, l'argent, et leur mélanges, caractérisé en ce que la couche poreuse comprend en pourcent masse ; par rapport au produit anhydre :

- d'environ 20 % à environ 99 % d'au moins un oxyde réfractaire
- d'environ 0.8 % à environ 70 % d'au moins un oxyde de cérium, et
- d'environ 0.1 % à environ 50 % d'au moins un oxyde d'uranium, et

- d'environ 0.1 % à environ 20 % du dit métal M.

2- catalyseur selon la revendication 1 dans lequel la couche poreuse comprend, en pourcent masse par rapport au produit anhydre :

- d'environ 30 % à environ 95 % d'au moins un oxyde réfractaire
- 5 - d'environ 4.3 % à environ 50 % d'au moins un oxyde de cérium et
- d'environ 0.5 % à environ 30 % d'au moins un oxyde d'uranium, et
- d'environ 0.2 % à environ 8 % dudit métal M.

3- catalyseur selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel l'oxyde de réfractaire est choisi dans le groupe formé par l'alumine α , l'alumine β , l'alumine δ , l'alumine θ , l'alumine γ , l'alumine κ , l'alumine χ , la silice la silice-alumine, les zéolithes, l'oxyde de titane, et leurs mélanges.

4- catalyseur, selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un métal choisi dans le groupe formé par le platine, le rhodium et le palladium.

5- catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que au moins un oxyde et/ou un précurseur promoteur d'oxyde est incorporé dans la couche poreuse, cet oxyde pouvant représenter de 0 à environ 50 %, et de préférence, de 0 à environ 40 % en poids à sec de la couche poreuse; le dit oxyde étant choisi dans le groupe formé par la silice, la silice-alumine, les zéolithes, l'oxyde de titane, et les oxydes de métaux appartenant au groupe formé par chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre et zinc.

6- catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le substrat est en matière céramique ou métallique.

7- catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le substrat est de forme monolithique à structure en nid d'abeille.

8- catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la couche poreuse est introduite en une quantité comprise entre 20 et 200 g par litre de substrat et de préférence entre 50 et 150 g par litre de substrat.

9- catalyseur selon la revendication 8 dans lequel celui ci comprend en outre de l'oxyde de fer.

10- procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que:

a)- on prépare un mélange d'au moins un oxyde inorganique réfractaire, d'au moins un oxyde de cérium, d'au moins un oxyde d'uranium, et un sel d'au moins un métal M de la phase active

b)- on met le mélange, en suspension, de préférence dans une solution à pH compris entre environ 2 et environ 9,

c)- on enduit le substrat par la suspension de façon à obtenir la couche poreuse,

d)- on sèche et on effectue un traitement thermique à une température inférieure à 1000 ° C.

11- procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que

a)- on prépare un mélange d'au moins un oxyde inorganique réfractaire, d'au moins un oxyde de cérium, d'au moins un oxyde d'uranium, et éventuellement d'un sel d'au moins un métal M de la phase active,

b)- on met le mélange, en suspension, de préférence dans une solution à pH compris entre environ 2 et environ 9,

c)- on enduit le substrat par la suspension de façon à obtenir la couche poreuse,

d)- on sèche et on effectue un traitement thermique une température inférieure à 1000 ° C,

e)- on effectue, au moins une fois les 2 étapes successives suivantes :

e1). on imprègne sur la couche poreuse la partie restante des dits oxydes de cérium et d'uranium et, soit le sel de métal M de la phase active, soit la partie restante de ce sel s'il a été en partie introduit lors de l'étape a),

e2). on sèche et on effectue un traitement thermique à une température inférieure à 1000 ° C.

12- procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que

a)- on imprègne une partie au moins d'au moins un oxyde inorganique réfractaire par au moins une partie d'au moins un des sels précurseurs des oxydes de cérium et d'uranium et éventuellement par au moins une partie d'au moins un sel précurseur de métal M de la phase catalytiquement active,

b)- on sèche et on active thermiquement à une température inférieure à 1000 ° C,

c)- on prépare un mélange d'au moins une partie de cet oxyde inorganique réfractaire imprégné ci dessus, éventuellement d'au moins une partie de l'oxyde de cérium, éventuellement d'au moins une partie de l'oxyde d'uranium, et éventuellement d'au moins une partie d'au moins un sel du métal M de la phase active,

d)- on met le mélange, en suspension, de préférence dans une solution à pH compris entre environ 2 et environ 9,

e)- on enduit le substrat par la suspension de façon à obtenir la couche poreuse,

f)- on sèche et on effectue un traitement thermique une température inférieure à 1000 ° C,

g)- on effectue, au moins une fois les 2 étapes successives suivantes :

5 g1). on imprégne sur la couche poreuse la partie restante des dits oxydes de cérium et d'uranium et ,soit le sel de métal M de la phase active, soit la partie restante de ce sel s'il a été en partie introduit lors de l'étape a),

g2). on sèche et on effectue un traitement thermique à une température inférieure à 1000 ° C.

13- procédé selon l'une des revendications 10 à 12 dans lequel, après l'étape a) et avec l'étape b) on disperse le mélange dans une alumine liante

10 14- utilisation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10, dans le traitement des gaz d'échappement d'un véhicule automobile équipé soit d'un moteur à essence, soit d'un moteur diesel.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 40 1350

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D,A	US-A-4 323 542 (JOY, III) ---		B 01 J 23/56 B 01 D 53/36
D,A	FR-A-2 269 374 (SIEMENS) ---		
D,A	FR-A-2 466 278 (SOCIETE FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE) ---		
D,A	US-A-4 675 308 (WAN et al.) ---		
D,A	US-A-4 221 768 (INOUE et al.) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			B 01 J B 01 D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27-08-1990	Examineur LO CONTE C.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			